

ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ РАСТВОРОВ СЕРНОКИСЛОЙ ЗАКИСИ ОЛОВА

Д. Степанов и Ф. Маршак

Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва

В связи с распространением лужения из кислых растворов сульфата олова, приобретает интерес вопрос об окислении сернокислой закисы олова, обуславливающим степень устойчивости электролита. Нами исследовано окисление закисного олова кислородом в зависимости от степени кислотности раствора, нейтральных солей и антиокислителей.

Реакцию окисления мы вели в колбе из Дурановского стекла с притертой пробкой, к которой приделано 3 крана (см. рисунок). Один служил для вливания реакционной жидкости, другой соединялся с очистительной системой, ведущей к кислородной бомбе, третий соединял реакционную колбу посредством стеклянной спирали и капиллярной трубки с обыкновенной газовой бюреткой, окруженной холодильником для поддержания определенной температуры. Соединений отдельных частей прибора (приходящих в соприкосновение с реакционной жидкостью или газом) посредством каучуков надо было избегать, так как каучук, как показали наши предварительные опыты, является катализатором, ускоряющим реакцию. Примененная нами вместо каучука стеклянная спираль, вращающаяся на шлифах, хорошо держала, не пропуская газа не только при спокойном состоянии, но и при взбалтывании и при разных давлениях внутри и вне прибора.

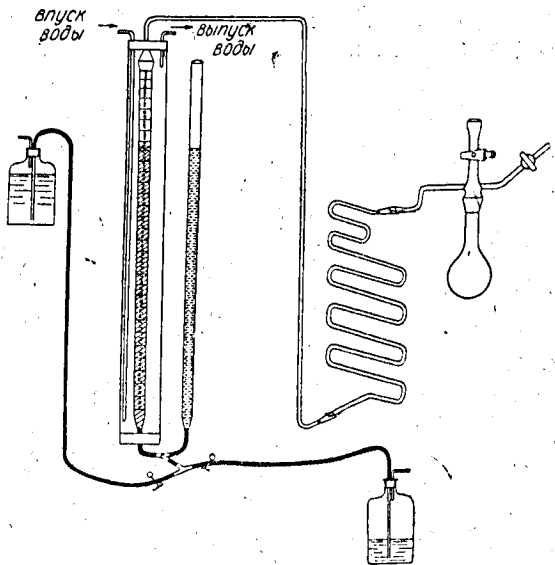


Рис. 1.

Атмосферное давление поддерживалось регулированием уровня воды в бюретке, соединенной каучуком с двумя сосудами, наполненными водой.

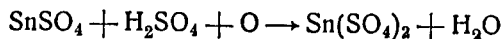
Перед опытом прибор наполнялся кислородом, который предварительно в течение 1,5 час. пропускался через систему, после чего кран, ведущий к кислородной бомбе, закрывали. Через верхний край, снабженный небольшим расширением в виде воронки, вводили 20 см³ раствора SnSO₄, каждый раз свежеприготовленного, и, начинали встряхивание колбы.

Начало реакции определялось по начинающемуся подъему жидкости в бюретке. Давление кислорода в газовой бюретке все время приводилось к атмосферному

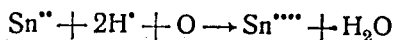
наполнением бюретки водой. При помощи секундомера отсчитывали в определенные промежутки времени поглощенное количество O_2 . Температура термостата 25° . Концентрация Sn^{++} определялась титрованием 0,01н. раствором иода.

Экспериментальные данные

Установив предварительно, что основная реакция



или



фактически проходит в течение 15—30 мин., а в некоторых случаях и быстрее, мы определили константу скорости реакции в зависимости от концентрации серной кислоты. Константа скорости вычислялась по формуле, соответствующей реакции 1-го порядка:

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a - x_1}{a - x_2},$$

где a — общее количество кислорода, поглощенного к концу реакции, а x_n — количество кислорода, поглощенного за предшествующий отрезок времени.

Данные отдельных опытов представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Концентрация H_2SO_4			
0,5 н.		1,1 н.	2,16 н.
0,0288		0,042	0,0068 0,094 0,076
0,0397		0,0638	
0,050		0,0724	
0,057		0,1385	
0,082		0,073	
0,077		0,1114	
0,082			
0,87			
Средние значения констант	0,082	0,099	0,078

Судя по этим данным, подтвержденным рядом опытов, константа не зависит от концентрации кислоты, в противоположность данным Юнга¹, который при окислении хлористого олова наблюдал увеличение константы скорости реакции с увеличением концентрации HCl .

Некоторой особенностью в ходе окисления сульфата олова является то, что в начале опыта константа скорости в большинстве случаев растет и ведет себя как в реакциях ниже первого порядка (так называемого нулевого) и только через несколько минут устанавливается константа реакции 1-го порядка (данные, расположенные под чертой).

Одновременно нами наблюдалось было, что увеличение концентрации кислоты заметно задерживает окисление, (см. табл. 2).

Полученные данные вполне отчетливо выявляют сдвиг в пределах окисления реакции, причем задерживающее влияние H_2SO_4 имеет максимум при концентрации кислоты, соответствующей 1,62—2 н. раствору.

ТАБЛИЦА 2

Концентрация в экв./л		Окисление в среднем в %	Примечание
$SnSO_4$	H_2SO_4		
0,45	0,27	67,8	Плохо растворимый желтый осадок
0,45	0,54	61,5	Желтый осадок
0,45	1,1	33	Слабая муть
0,45	1,16	24	Прозрачный раствор
0,45	2,16	24	" "
0,45	2,7	28	" "

Исследование влияния нейтральных солей на примере Na_2SO_4 и $MgSO_4$ в присутствии серной кислоты различных концентраций показало, что нейтральные соли заметного влияния на окисление не оказывают.

Приступая к выяснению влияния антиокислителей на скорость окисления, мы имели в виду выделить те вещества, которые не только замедляют реакцию, но практически совершенно приостанавливают ее. В виду предполагавшихся, таким образом, длительных опытов, имевших в большей мере качественный характер, применялся более примитивный прибор.

В узкие цилиндры емкостью 50—60 см³ вводили 30 см³ раствора $SnSO_4$. Тщательно замазав пробки, продували кислород в течение двух часов. После этого в тот же день или на следующий, определялось действие антиокислителя. Было проверено большинство тех антиокислителей, которыми пользовались Юнг¹, Биглов², Бредиг³, Мур⁴, Дар⁵.

Для характеристики действия прибавленного катализатора мы приняли 2 критерия: результаты титрования реакционной жидкости до и после пропускания кислорода и внешний вид раствора. Так, если окисление под влиянием прибавки задерживается, несмотря на пропускание кислорода, раствор сульфата остается прозрачным, но как только окисление начиналось, в растворе выпадал объемистый осадок плохо растворимых основных солей окисного олова, вначале белого, потом желтого цвета.

Перечень добавок, не оказавших задерживающего влияния на окисление, дан в табл. 3.

Наблюдения над антиокислителями, практически не задерживавшими окисления, были прекращены после первых 3 дней. К следующей категории энергичных антиоксигенов мы относим те, которые в наших опытах предупреждали окисление в течение более или менее длительного времени (табл. 4).

Характерно, что большинство из перечисленных в табл. 4 ароматических веществ практически совершенно приостановили окисление закисного олова. Некоторое задерживающее влияние оказывают также коллоиды: прибавка обычного столярного клея (табл. 4), а также гуммиарабика и желатины (табл. 3).

С некоторыми из перечисленных в последней группе веществ были проведены опыты определения минимальных количеств, при которых они еще способны задерживать окисление (табл. 5).

Наши наблюдения находятся в согласии с наблюдениями Мур⁴ над окислением акролеина, которое практически задерживалось в присутствии фенолов. Кроме того, в наших опытах выделяется действие морфия — производного изохинолина и пиперидина.

ТАБЛИЦА 3

Раствор $\text{SnSO}_4 = \sim 0,25 \text{ н.}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = \sim 0,5 \text{ н.}$

№ п/п	Прибавленное вещество	Количество антиокис- лителя в %	Окисление в %	Примечание
1	Атропин	0,007	40	Выпал объемистый осадок, желтого цвета
2	Гидростанин	0,007	15	
3	Стрихнин	следы	—	
4	Скополамин	0,007	50	
5	Теобромин	"	—	
6	Маннит	"	80	
7	Виногр. сахар	"	60	
8	Никотин технический	"	30 *	
9	Никотин (Кальбаума)	"	70	
10	сульфат	"	75	
11	Пиридин	"	75	
12	Танин	"	—	
13	Цианистый калий	0,013	—	
14	Фтористый	0,007	—	
15	Крахмал	"	50	
16	Гуммиарабик	0,05	30	
17	Желатина	0,05	—	

ТАБЛИЦА 4

№ оп.	Вещество, служившее антиокислителем	Количество антиокис- лителя в %	Окисление через 20 дней в %	Примечание
1	Кодеин фосфорнокис- лый	0,07	10	Выпал желтый осадок
2	Кофеин	0,07	6	Слабая желтая муть
3	Морфий солянокислый	0,07	0	
4	Папаверин	0,07	0	
5	Гидрохинон	0,07	0	Слабая желтая муть
6	Гваякол	0,07	0	"
7	Нафтол	0,07	0	
8	Ванилин	"	0	
9	Пирогаллол	"	0	Прозрачно Слабая желтая муть
10	Фенол	"	0	
11	Клей	0,05	10	
12	Крезол	0,07	0	Осадок

* Повидимому, не вполне очищенный никотин содержит примеси, которые несколько задерживают окисление.

ТАБЛИЦА 5

Вещество	Приблизит. содерж. его в растворе в %	Продолж. наблюдения	Окисление в %	Примечание
Крезол	0,001	1 час.	40	Появилась муть в растворе через $\frac{1}{2}$ часа
Фенол	0,004	1 "	25	
"	0,001	1 "	45	Только через день появилась муть
"	0,004	4—5 дн.	0	
Морфий	0,001	4—5 .	0	Только через 4—5 дн. появилась на дне слабая муть
Пирогаллол	0,001	4—5 .	0	Совершенно прозрачно в течение 4—5 дн.
"	0,004	4—5 .	0	

Выводы

Было исследовано окисление раствора сернокислой закиси олова (SnSO_4) кислородом в присутствии серной кислоты и установлено, что окисление проходит не нацело, а достигает определенного предела. С увеличением концентрации серной кислоты от 0,5 до 2 н. окисление падает с 66% (от первоначальной концентрации закисного олова) до 22—24%; при дальнейшем увеличении концентрации H_2SO_4 до 2,7 н. окисление проходит на 28%. Константа скорости реакции во всех случаях вначале растет, затем сохраняет постоянную величину, близкую к 0,08 независимо от концентраций кислоты. Таким образом, действие серной кислоты на окисление сульфата закиси олова обратно ускоряющему влиянию HCl при окислении SnCl_2 , наблюдаемому Юнгом.

Нейтральные сернокислые соли (Na_2SO_4 и MgSO_4) не оказывают влияния на окисление.

Установлен ряд антиокислителей, практически совершенно задерживающих окисление SnSO_4 ; среди них выделяется действие ароматических соединений с фенольными группами и некоторых алкалоидов, например солянокислого морфия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jung, J. Am. Chem. Soc. 23, 21.—2. Biglow, Z. phys. Ch. 26, 493. 3. Bredig, l. c. 31, 258. 4. Moureu, C. r. 175, 127 (1922). 5. Dhar, Trans. of the Faraday Soc. XXIV-567 (1928); Z. ang. Ch. 144, 289 (1925).

Поступило в Редакцию
10 января 1934 г.